

Programme de colle MP semaine 19

du 02/03 au 06/03 2026

Cours 5C : Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

Cellules électrochimiques : nombre d'oxydation ; fem ; fonctionnement en générateur (pile) ; fonctionnement en récepteur (électrolyseur) ; potentiel d'électrode ; relation entre fem et enthalpie libre de réaction : bilan d'énergie d'une pile réversible, bilan pour une pile réelle, expression de la fem. Formule de Nernst : électrodes de référence à hydrogène et au calomel saturé ; pile usée : calcul de K^0 en fonction des potentiels d'électrode standard ; capacité d'une pile ; détermination des grandeurs de réaction à partir de la mesure de fem dans leur état standard, calcul d'un nouveau potentiel d'électrode standard connaissant d'autres potentiels d'électrode standard, ou des pKa, ou des pKs ; à l'équilibre tous les potentiels d'électrode sont égaux.

Rappels sur les diagrammes potentiel-pH : principe de construction, exemple de l'eau du fer et du cuivre. Lecture des diagrammes : obtention des potentiels standards, des pKa et des pKs.

Cours 6C : Cinétique des réactions d'oxydoréduction et corrosion

Réactions électrochimiques ; lien entre vitesse de réaction et intensité, courbes intensité-potentiel et conventions ; analyse des facteurs cinétiques ; réalisation expérimentale des courbes I/E : montage à 3 électrodes ; transfert de charge limitant : système rapide, système lent, surpotentiels ; diffusion limitante : palier de diffusion ; limitation par le solvant : mur du solvant, domaine d'électro-activité.

Transformation spontanée – potentiel mixte : action des acides sur les métaux, cémentation, conditions pour avoir une réaction spontanée.

Corrosion humide : facteurs de corrosion ; corrosion uniforme : immunité, passivation, rappels des diagrammes E/pH ; corrosion différentielle : facteurs de corrosion, micropiles ; méthodes de protection contre la corrosion : protection en surface par micropile, protection cathodique, anode sacrificielle.

Cours 7C : Cinétique des convertisseurs électrochimiques

Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : piles.

Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : aspect thermodynamique avec tension minimale pour que l'électrolyse ait lieu ; aspect cinétique : surpotentiels, chute ohmique.

Applications de l'électrolyse : hydrométallurgie du zinc : loi de Faraday.

Stockage de l'énergie.

Questions de cours :

1. Calcul de K^0 en fonction des potentiels d'électrode standard.
2. Calcul d'un nouveau potentiel d'électrode standard connaissant d'autres potentiels d'électrode standard, ou des pKa, ou des pKs.
3. Rappels sur les diagrammes potentiel-pH : principe de construction, exemple de l'eau du fer et du cuivre.
4. Lecture des diagrammes : obtention des potentiels standards, des pKa et des pKs.
5. Courbes I/E : montage à 3 électrodes ; surpotentiels ; diffusion limitante : palier de diffusion ; limitation par le solvant : mur du solvant, domaine d'électro-activité.
6. Corrosion humide : facteurs de corrosion ; passivation ; méthodes de protection contre la corrosion.
7. Soient une courbe d'oxydation et une courbe de réduction. Dire dans quel cas on peut avoir une pile. Comment lire sur les courbes la fem à i fixé ? Que faut-il prendre en compte en plus ? Dire dans quel cas il faut faire une électrolyse. Comment lire sur les courbes la tension que l'on doit imposer à i fixé ? Que faut-il prendre en compte en plus ?
8. Loi de Faraday : calculer la masse de métal produit lors d'une électrolyse avec un courant i pendant un temps t . Quelle énergie faut-il fournir pour produire une tonne de métal avec une tension u et un rendement r ?

Programme prévisionnel de la semaine suivante :

Mécanique quantique

Eléments du programme en rapport avec la colle :

9.1. Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques.
9.2. Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel	
Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire : - surpotentiel ; - systèmes rapides et systèmes lents ; - nature de l'électrode ; - courant de diffusion limite ; - vagues successives ; - domaine d'inertie électrochimique du solvant.	Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel. Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Identifier le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. Relier qualitativement ou quantitativement, à partir de relevés expérimentaux, l'intensité du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies, de potentiels standard, concentrations et surpotentiels. Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.

9.3. Stockage et conversion d'énergie chimique dans des dispositifs électrochimiques	
Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles. Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Relier la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement. Déterminer la capacité électrique d'une pile.
Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique.	Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.
Conversion d'énergie électrique en énergie chimique. Transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur.	Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer. Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur. Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.

9.4. Corrosion humide ou électrochimique

Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion d'un système de deux métaux en contact.	Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel. Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal ou de deux métaux en contact en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Citer des facteurs favorisant la corrosion.
Protection contre la corrosion : - revêtement ; - anode sacrificielle ; - protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : - la qualité de la protection par un revêtement métallique ; - le fonctionnement d'une anode sacrificielle.
Passivation.	Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel. Mettre en évidence le phénomène de corrosion et de protection et des facteurs l'influençant.